

АДСОРБЦИОННЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕХАНИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ И НАНОКОМПОЗИЦИЙ ХИТОЗАН-КРЕМНЕЗЕМ

Яркулов Ахрор Юлдашевич

доцент кафедры физической химии Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
 Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок
 E-mail: yaaxror@rambler.ru

Умаров Бахром Сманович

преподаватель кафедры физической химии
 Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
 Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок

Зияева Манзура Рахматжановна

преподаватель кафедры физической химии
 Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека,
 Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок

Акбаров Хамдам Икромович

д-р хим. наук, профессор зав. кафедры физической химии
 Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека
 Узбекистан, г. Ташкент, Вузгородок

ADSORPTION AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF MECHANICAL MIXTURES AND NANOCOMPOSITIONS CHITOZAN-SILICA

Akhror Yarkulov

docent of the Physical chemistry Chair of Mirzo Ulugbek National University of Uzbekistan,
 Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok

Bakhrom Umarov

Lecturer of the Physical chemistry Chair of Mirzo Ulugbek National University of Uzbekistan,
 Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok

Ziyaeva Manzura

Lecturer of the Physical chemistry Chair of Mirzo Ulugbek National University of Uzbekistan,
 Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok

Khamdam Akbarov

Doctor of Chemical sciences, professor, Physical chemistry head of Chair
 of Mirzo Ulugbek National University of Uzbekistan,
 Uzbekistan, Tashkent, Vuzgorodok

АННОТАЦИЯ

С помощью микровесов Мак-Бена исследована сорбция воды и бензола механическими смесями и гибридными наноконпозициями хитозан-кремнезем. На основании изотерм сорбции проведен анализ состояния в них воды и бензола по различным моделям сорбции. Определены значения энергии Гиббса, параметров Флори-Хаггинса и по Де Буру-Цвикеру определены «истинные» величины сорбции воды в механических смесях и гибридных наноконпозиционных материалах. По теории полимолекулярной адсорбции Брунауэр-Эммет-Теллер (БЭТ) определены «водная» и «истинная» поверхности и параметры капиллярно-пористой структуры исследованных образцов.

ABSTRACT

Mac-Ben microbalances were used to investigate the adsorption of water and benzol by mechanical mixtures and hybrid chitosan-silica nanocompositions. On the base of the sorption isotherms, the state of water and benzol in them and was analyzed using various sorption models. The Gibbs energy, the Flory-Huggins parameter were determined, and the "true" values of water sorption in various mechanical mixtures and hybrid nanocomposite materials were determined

from De Bur-Zwicker. According to the theory of polymolecular adsorption of Brunauer-Emmet-Teller (BET), the "water" and the "true" surfaces and the parameters of the capillary-porous structure of the studied samples have been determined.

Ключевые слова: хитозан, кремнезем, наноконпозиция, сорбция, изотерма, энергия Гиббса, теория БЭТ, параметр Флори-Хаггинса, теория Де Бура-Цвикера.

Keywords: chitosan, silica, nanocomposition, sorption, isotherm, Gibbs energy, theory BET, parameter Flory-Huggins, theory of De Bur-Zwicker.

Природный полисахарид хитозан, -производное хитина из-за большого количества amino- и гидроксильных групп, представляет большой интерес в качестве органического компонента в композитах, разработанных для очистки воды [2-9] что очень важно для процессов сорбции. Кроме того, хитозан обладает такими свойствами, как хорошая биосовместимость, высокая адгезия к поверхности, широкий диапазон стабильности pH и выраженные хелатирующие свойства. Было доказано, что хитозан является эффективным биоадсорбентом в отношении некоторых токсичных ионов, красителей и органических загрязнителей. Кремнеземы характеризуются повышенной стабильностью поверхности в кислой среде и высокоразвитой поверхностью, приемлемой кинетикой, термостабильностью, устойчивостью к воздействию микроорганизмов и низкой стоимостью [11, 12].

В работе [10] описана методика приготовления гибридного хитозан-кремнеземного сорбента для использования в высокоэффективной жидкостной хроматографии. Результаты хроматографии показали, что полученный сорбент и силикагель, инкапсулированный хитозаном, имеют сходные свойства по эффективности разделения.

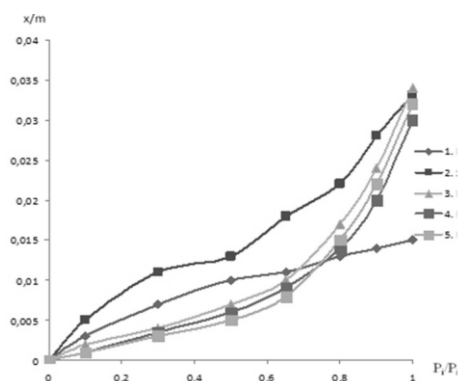


Рисунок 1. Изотермы сорбции паров воды исходными полимерами и образцами механических смесей при 298К. Хитозан (1); кремнезем (2); 40:60 (3); 50:50 (4); 5. 60:40 (5).

Из рис.1 видно, что наиболее высокой сорбционной способностью во всем диапазоне относительных давлений обладает исходный кремнезем. Резкое повышение сорбционной способности, очевидно, связано с капиллярной конденсацией. При сравнении механических смесей с исходными оказалось, что наибольшей сорбционной способностью обладает

Интерес к проблеме взаимодействия воды с полимерами и полимерными материалами обусловлен рядом причин, одна из которых заключается в практической значимости информации о взаимодействии воды с ними, другая связана со специфическим или аномальным характером изменения сорбционных параметров, возникающих за счёт возникновения водородных связей между молекулами воды и функциональными цепями полимера.

В данной работе изучена сорбция паров воды исходными хитозаном и кремнеземом их механическими смесями и хитозан-кремнеземными наноконпозициями. На рис. 1 представлены изотермы сорбции паров воды исходными хитозаном и кремнеземом и их механическими смесями различного композиционного состава. Изотермы для всех изученных образцов имеют S-образный вид, характерный для рыхлоупакованных жесткоцепных полимеров, что обусловлено одновременно происходящими процессами физической адсорбции сорбата в имеющихся полимерных неплотностях и его набуханием в сорбенте.

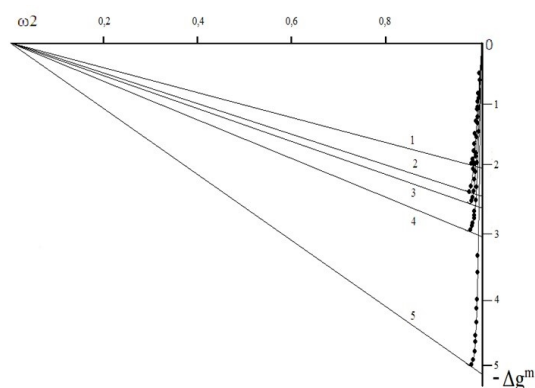


Рисунок 2. Концентрационная зависимость средней свободной энергии смешения исходных полимеров хитозан (1); кремнезем (2); и механических смесей хитозан-кремнезем: 40:60 (3); 50:50 (4); 60:40 (5).

композиция состава 40:60. С увеличением содержания хитозана сорбционная способность уменьшается, что возможно связано с уплотнением структуры и увеличением плотности упаковки полимерных компонентов.

Для количественной оценки термодинамической устойчивости механических смесей были рассчитаны средние свободные энергии смешения полимер-растворитель Δg^m на основе расчетов химических потенциалов растворителя $\Delta\mu_1$ и полимера $\Delta\mu_2$ и по концентрационной зависимости Δg^m найдены значения потенциала Гиббса ΔG_i (рис.2) для исходных кремнезема, хитозана и их смесей.

Из рис. 2 видно, что наиболее отрицательные значения энергии Гиббса ΔG_i наблюдаются для соотношения 60:40, но с увеличением содержания хитозана

в изученных смесях наблюдается закономерное увеличение абсолютных значений энергии Гиббса и средней свободной энергии смешения в системе композиционный полимер-растворитель.

На основании изотерм сорбции по методу БЭТ рассчитаны удельная поверхность $S_{уд}$, а по максимальному количеству сорбированного (при $P_i/P_i^0=1$) вещества определены суммарный объем и радиус пор (табл. 1).

Таблица 1.

Капиллярно-пористая структура хитозана, кремнезема и их механических смесей

Образец	Хитозан	Кремнезем	Хитозан- кремнезем 40:60	Хитозан- кремнезем 60:40	Хитозан- кремнезем 50:50
$\chi_m, \text{Г/Г}$	0,0142	0,0102	0,0022	0,0035	0,0061
$S_{уд}, \text{М}^2/\text{Г}$	49,84	36,03	7,84	12,22	21,68
$W_0, \text{СМ}^3/\text{Г}$	0,039	0,033	0,032	0,034	0,030
$r_{ср}, \text{А}$	15,90	18,31	81,65	55,65	27,67

Из табл.1 видно, что значения ёмкости монослоя и удельной поверхности механических смесей по сравнению с исходными компонентами уменьшаются, суммарный объем пор имеет близкие значения, а радиус пор увеличивается.

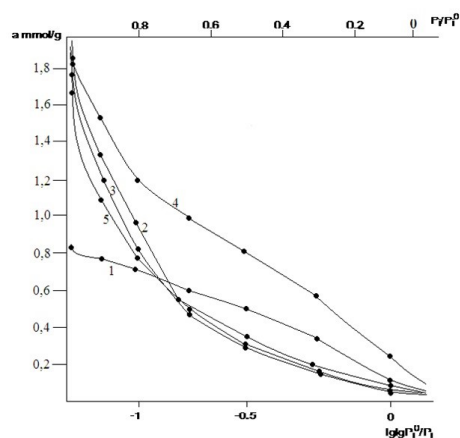


Рисунок 3. Изотермы сорбции паров воды для исходных полимеров хитозан (1); кремнезем (2); и механических смесей хитозан-кремнезем в координатах уравнения Де Бура-Цвикера: 40:60 (3); 50:50 (4); 60:40 (5)

Адсорбционная теория Де Бура и Цвикера [1], разработанная для описания процессов взаимодействия полярных сорбентов с полярными сорбатами,

может быть использована в случае композиционных систем хитозан-кремнезем-вода. Она применима к процессам связывания воды как по адсорбционному, так и абсорбционному механизмам. Результаты экспериментальной проверки уравнения Де Бура и Цвикера для исходных компонентов и их механических смесей приведены на рис.3. Линеаризация изотермы сорбции паров воды позволяет определить величину «истинной» сорбции, не осложненной капиллярной конденсацией и кластеризацией воды. Из рис. 3 видно, что для исходного хитозана и смесей хитозан-кремнезем при соотношении 50:50 изотермы являются практически линейными, это означает, что в указанном диапазоне активностей нет свободной воды, она вся сорбирована на активных группах полимера.

В последние годы возрос интерес к модифицированным кремнеземам на основе наногибридных функциональных полиорганокремнезёмов, полученных золь-гель методом, в связи с благоприятными перспективами их использования для различных видов хроматографического разделения. Одним из путей получения органо-неорганических нанокомпозитов на основе полисахаридов является золь-гель метод, который заключается в гидролизе и поликонденсации различных алкоксисиланов в полисахаридной матрице с формированием неорганической фазы оксида кремния.

В работе проведены сравнительные исследования сорбционных свойств механических смесей с нанокомпозитными полимер-кремнеземными материалами, полученными золь-гель методом *in situ* в среде хитозан-ТЭОС в различных соотношениях.

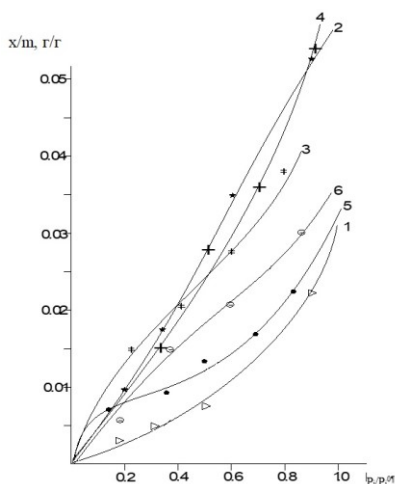


Рисунок 4. Изотермы сорбции паров воды гибридных нанокпозиционных образцов хитозан-кремнезем следующих составов: 50:50 (1), 60:40 (2), 80:20 (3), 30:70 (4), 40:60 (5), 70:30 (6).

На рис.4 представлены изотермы сорбции паров воды нанокпозиционных полимер-кремнеземных образцов различного композиционного состава: 50:50, 60:40, 30:70, 40:60, 70:30, 80:20. Из рис.4 видно, что наибольшей сорбционной способностью во всем диапазоне относительных давлений обладают образцы нанокпозиционного состава 30:70 и 60:40, а в других соотношениях с увеличением содержания хитозана сорбционная способность уменьшается. Процесс гелеобразования при этих соотношениях ускоряется вследствие гидрофильного взаимодействия между молекулами кремнезема и хитозана в присутствии глицерина, используемого в качестве темплата.

По изотермам сорбции паров воды были рассчитаны значения параметров взаимодействия Флори-Хаггинса, концентрационная зависимость, которой приведена на рис.5. Из рисунка видно, что гибридные нанокпозиции принимают более высокие значения параметра по χ_{is} , по сравнению с исходным образцом хитозана, что указывает на ухудшение взаимодействия с растворителем образцов различного композиционного состава. Эти результаты подтверждаются расчетами средней свободной энергии смешения полимер-растворитель и полимер-полимер-растворитель, концентрационная зависимость которой приведена на рис.6.

Для различных нанокпозиций Δg^m_{max} в концентрационной зависимости принимают высокие отрицательные значения по сравнению с взаимодействиями отдельных полимеров растворителем, т.е. при золь-гель синтезе образовавшаяся нанокпозиция лучше взаимодействует с растворителем. Найденные по концентрационной зависимости Δg^m значение энергии Гиббса ΔG_i для исходного хитозана менее отрицательна, а в системе нанокпозиция-растворитель интенсивность взаимодействия увеличивается

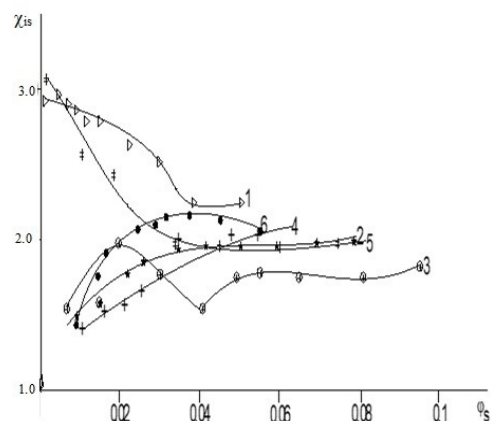


Рисунок 5. Концентрационная зависимость параметра Флори-Хаггинса гибридных нанокпозиционных образцов хитозан-кремнезем следующих составов: 50:50 (1), 60:40 (2), 80:20 (3), 30:70 (4), 40:60 (5), 70:30 (6).

ется. Такое поведение наногрида хитозан-кремнезем объясняется усилением межмакромолекулярных взаимодействий различной химической природы.

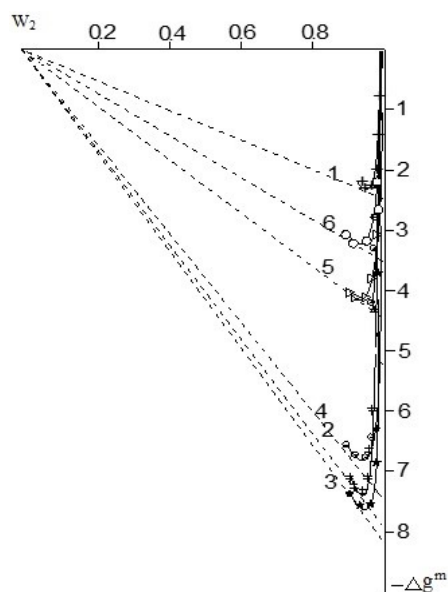


Рисунок 6. Концентрационная зависимость средней свободной энергии смешения гибридных хитозан-кремнеземных нанокпозиционных материалов следующих составов: 50:50 (1), 60:40 (2), 80:20 (3), 30:70 (4), 40:60 (5), 70:30 (6).

На основании изотерм сорбции по методу БЭТ рассчитаны удельная поверхность $S_{уд}$, а по максимальному количеству сорбированного при $P_i/P_i^0=1$ вещества, определены суммарной объем W_0 и радиус пор r_{cp} , (табл.2).

Таблица 2.

Характеристика «водной» поверхности и пористой структуры нанокмпозиций хитозан-кремнезем по изотермам сорбции паров воды

Хитозан-кремнезем	X_m , г/г	$S_{уд}$, $см^2/г$	W_0 , $см^3/г$	$r_{ср}$, Å
50:50	0,01236	43,0237	0,0326	15,153
60:40	0,00316	11,1074	0,0601	10,821
80:20	0,00625	21,9688	0,0464	42,232
30:70	0,00709	24,9284	0,0614	49,285
40:60	0,00946	33,2520	0,0266	15,987
70:30	0,00598	21,0197	0,0464	44,139

Расчеты показали, что емкость монослоя и удельная «водная» поверхность для образцов хитозан-вода и наногрида хитозан-кремнезем (50:50)-вода имеют высокие значения, а суммарной объем и радиус пор наиболее близкие значения. Результаты исследований сорбции воды показали, что образцы можно расположить в ряд в порядке уменьшения емкости монослоя и удельной «водной» поверхности: хитозан; хитозан-кремнезем 50:50; 40:60; 30:70; 80:20; 70:30; 60:40. Отсюда следует, что гибридная хитозан-кремнеземная нанокмпозиция при соотношении 50:50 обладает микропористой структурой с относительно большими значениями емкости монослоя и удельной поверхности.

Результаты экспериментальной проверки уравнения Де Бура и Цвикера приведены на рис. 7 и 8. Линеаризация изотермы сорбции паров воды позволяет определить величину «истинной» сорбции, не осложненной капиллярной конденсацией и кластеризацией воды. Из рис. 7 и 8 видно, что в области относительного давления 0,8 для систем гибридный хитозан-кремнеземный нанокмполит изотермы являются линейными. В соответствии с представлениями теории Де Бура и Цвикера это означает, что в указанном диапазоне активностей в нанокмпозициях составов 30:70, 60:40 нет свободной воды, она вся сорбирована на активных группах.

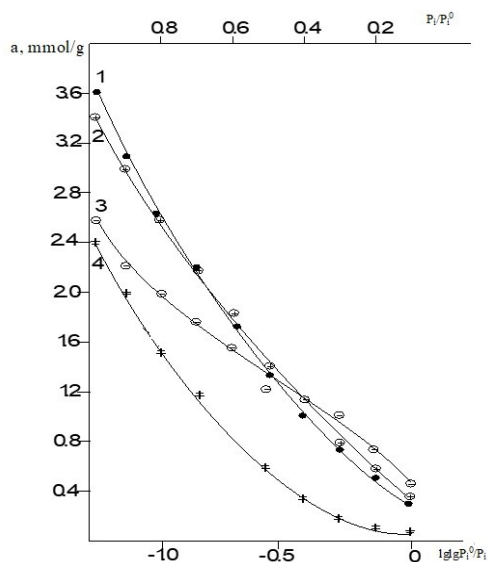


Рисунок 7. Изотермы сорбции паров воды для системы хитозан- кремнезем в координатах уравнения Де Бура-Цвикера при соотношениях: 30:70 (1), 60:40 (2), 80:20 (3), 70:30 (4).

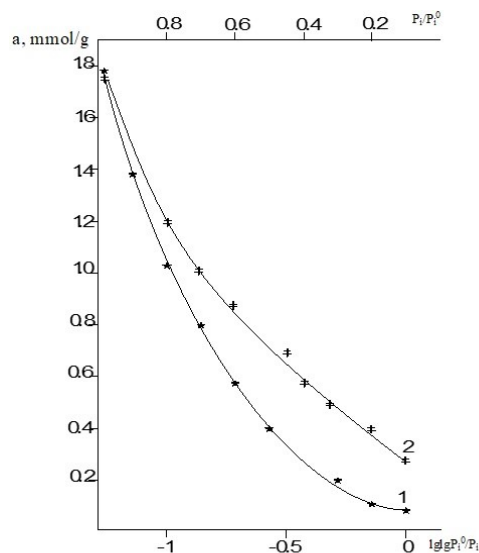


Рисунок 8. Изотермы сорбции паров воды для системы хитозан- кремнезем в координатах уравнения Де Бура-Цвикера при соотношениях: 50:50 (1); 40:60 (2)

Особый интерес представляет изучение сорбции бензола, молекулы которого вследствие квадруполь-дипольного взаимодействия с гидроксильными групп-

пами интенсивно сорбируются, в основном, на поверхности образцов. Своеобразие сорбции бензола позволяет использовать его для оценки удельной поверхности и пористости изученных материалов.

На рис.9 представлены изотермы сорбции паров бензола наноконпозициями хитозан-кремнезем различного состава: 20:80; 40:60; 50:50; 60:40; 80:20. Изотермы характерны для жесткоцепных полимеров.

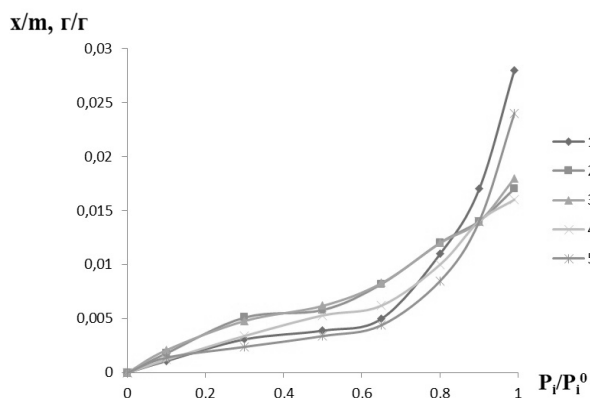


Рисунок 9. Изотермы сорбции паров бензола гибридных наноконпозиционных образцов хитозан-кремнезем следующих составов: 50:50 (1); 20:80 (2); 40:60 (3); 60:40 (4); 80:20 (5).

Теоретический анализ изотерм сорбции бензола различными полимерами позволяет охарактеризовать механизм взаимодействия с сорбентом, для чего было проведено сопоставление экспериментальных данных с расчетными моделями.

По изотермам сорбции паров бензола были рассчитаны значения параметров взаимодействия Флори-Хаггинса, концентрационная зависимость которой приведена на рис. 10. Из рисунка видно, что гибридные наноконпозиции принимают более высокие значения параметра по χ_{is} , что указывает на ухудшение взаимодействия наноконпозиций с растворителем.

Для количественной оценки термодинамической устойчивости гибридных наноконпозиционных материалов хитозан-кремнезем различного состава

Из рис.9 видно, что наибольшей сорбционной способностью во всем диапазоне относительных давлений обладают образцы наноконпозиций составов 50:50 синтезированных в присутствии темплата глицерина.

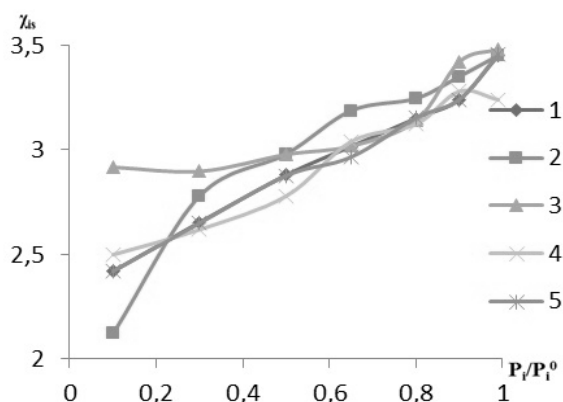


Рис.унок 10. Зависимость параметра термодинамического сродства χ_{is} от активности паров бензола для систем хитозан-кремнезем различных составов: 50:50 (1); 20:80 (2); 40:60 (3); 60:40 (4); 80:20 (5).

были рассчитаны средние свободные энергии смешения полимер-растворитель Δg^m на основе расчетов химических потенциалов растворителя $\Delta \mu_1$ и полимера $\Delta \mu_2$ и по концентрационной зависимости Δg^m найдены потенциалы Гиббса ΔG_i для всех изученных составов, которые приведены в табл. 3, из которых видно, что наиболее отрицательное значение энергии Гиббса ΔG_i наблюдается для смеси наноконпозиционного состава хитозан-кремнезем 20:80. С увеличением содержания хитозана гибридные наноконпозиции принимают менее отрицательные значения Δg^m и ΔG_i , что возможно связано с уменьшением гидрофобного взаимодействия.

Таблица 3.

Термодинамические функции взаимодействия в системах полимер-растворитель по данным сорбции паров бензола

№	Образцы хитозан-кремнезем различных составов	$-\Delta g^m$	$-\Delta G_i$
1	20:80	2,68	2,97
2	40:60	2,45	2,70
3	50:50	1,74	2,05
4	60:40	1,58	1,85
5	80:20	1,15	1,40

Таблица 4.

Характеристика капиллярно-пористой структуры образцов по изотермам сорбции паров бензола

№	Образцы хитозан-кремнезем различных составов	X_m , г/г	$S_{уд}$, м ² /г	W_0 , см ³ /г	r_{cp} , Å
1	20:80	0,0140	42,72	0,017	9,60
2	40:60	0,0095	23,64	0,018	17,57
3	50:50	0,0052	14,97	0,028	11,62
4	60:40	0,0046	10,26	0,016	8,24
5	80:20	0,0030	7,84	0,024	34,56

На основании изотерм сорбции по методу БЭТ рассчитаны удельная поверхность $S_{уд}$, а по максимальному количеству сорбированного (при $P_i/P_i^0=1$) вещества определены суммарной объем W_0 и радиус пор r_{cp} , (табл.4.)

Расчеты показали, что с увеличением содержания хитозана, емкость монослоя и удельная «истинная» поверхность для наногрида хитозан-кремнезем-бензол принимают низкие значения, а суммарной объем и радиус пор наиболее высокие значения. Результаты исследований сорбции паров бензола показали, что образцы хитозан-кремнеземных наноконпозиций можно расположить в ряд в порядке уменьшения емкости монослоя и удельной «истинной» поверхности: 20:80, 40:60, 50:50, 60:40, 80:20. Отсюда следует, что гибридная хитозан-кремнеземная наноконпозиция при соотношении 20:80 обладает микропористой структурой с относительно большими значениями емкости монослоя и удельной поверхности.

На основании проведенных исследований были сделаны следующие выводы:

1. Изучена сорбционная способность паров воды и бензола исходными хитозаном, кремнеземом, их механическими смесями, а также гибридными наноконпозициями хитозан-кремнезем.

2. Определены и сравнены такие термодинамические параметры как средняя свободная энергия смешения, энергия Гиббса, параметр Флори-Хаггинса механических смесей и гибридных наноконпозиций в системе полимер-растворитель.

3. По теории Брунаура –Эммета-Теллера определена «водная» и «истинные» поверхности механических смесей и гибридных наноконпозиций. Рассчитаны значения таких параметров как удельная поверхность, мономолекулярный слой, радиус и суммарный объем пор.

4. По теории Де Бура-Цвикера определены величины «истинной» сорбции механических смесей и гибридных хитозан-кремнеземных наноконпозиций.

Список литературы:

1. Акбаров Х.И., Яркулов А.Ю., Умаров Б.С., Исакжанова Н.Р., Сагдуллаев Б.У. Термодинамические свойства механических смесей и наноконпозиций диацетатцеллюлоза-кремнезем. Композиционные материалы. 2016. №3. С. 46-48.
2. Budnyak TM, Tetykh VA, Yanovska ES. Chitosan and its derivatives as sorbents for effective removal of metal ions. Surface. 2013;5 (Suppl 20):118–34.
3. Grini G. Recent development in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. Prog Polym Sci. 2005;30:38–70.
4. Kolodynska D. Adsorption characteristics of chitosan modified by chelating agents of a new generation. Chem Eng J. 2012;179:33–43.
5. Kolodynska D. Chitosan as an effective low-cost sorbent of heavy metal complexes with the polyaspartic acid. Chem Eng J. 2011;173:520–9.
6. Kumar R, Majeti N.V. A review of chitin and chitosan applications. React Funct Polym. 2000;46:1–27.
7. Lai SM, Yang Arthur JM, Chen WC, Hsiao JF. The properties and preparation of chitosan/silica hybrids using sol-gel process. Pol-Plast Tech Eng. 2006;45:997–1003.
8. Li CB, Hein S, Wang K. Biosorption of chitin and chitosan. Mater Sci Technol. 2008;24 (Suppl.9):1088–97.
9. Podust TV, Kulik TV, Palyanytsya BB, Gun'ko VM, Tóth A, Mikhalovska L, et al. Chitosan-nanosilica hybrid materials: preparation and properties. Appl Surf Sci. 2014;320:563–9.
10. Rashidova S.Sh., Shakarova D.Sh., Ruzimuradov O.N., Satubaldieva D.T., Zalyalieva S.V., Shpigun O.A., Varlamov V.P., Kabulov B.D. Bionanocompositional chitosan-silica sorbent for liquid chromatography. J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci. 2004. 800(1-2):49-53.
11. Tetyana M Budnyak, Ievgen V Pylypchuk, Valentin A Tertykh, Elina S Yanovska, Dorota Kolodynska. Synthesis and adsorption properties of chitosan-silica nanocomposite prepared by sol-gel method. Nanoscale Research Letters volume 10, Article number: 87 (2015). P.1-10.
12. Zou H, Wu S, Shen J. Polymer/silica nanocomposites, preparation, characterization, properties, and applications. Chem Rev. 2008;108:3893–957.